

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-3204

(P2003-3204A)

(43) 公開日 平成15年1月8日 (2003.1.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
B 2 2 F 9/04		B 2 2 F 9/04	C 4 K 0 1 7
1/00		1/00	C 4 K 0 1 8
5/00		5/00	R
C 2 2 C 27/02	1 0 2	C 2 2 C 27/02	H
		1 0 2 Z	
審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-185694 (P2001-185694)

(22) 出願日 平成13年6月20日 (2001.6.20)

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 和田 紘一

神奈川県川崎市川崎区大川町5-1 昭和

電工株式会社生産技術センター内

(72) 発明者 積田 康保

神奈川県川崎市川崎区大川町5-1 昭和

電工株式会社生産技術センター内

(74) 代理人 100118740

弁理士 柿沼 伸司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ニオブ粉の製造方法

(57) 【要約】

【課題】単位質量あたりの容量が大きく、漏れ電流が小さく、さらにバラツキの少ないコンデンサを提供する、酸素含有量の少ないコンデンサ用ニオブ粉、それを用いた焼結体およびその焼結体を用いたコンデンサの製造方法を提供することにある。

【解決のための手段】分散媒存在下で水素化ニオブまたは水素化ニオブ合金を-200～30℃の温度範囲で粉碎することにより、酸素含有量の少ないニオブ粉を得る。このニオブ粉を用いて、コンデンサの陽極焼結体及びコンデンサを構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】分散媒存在下で水素化ニオブまたは水素化ニオブ合金を粉砕する工程を含むコンデンサ用ニオブ粉の製造方法において、粉砕温度が、 $-200 \sim 30^{\circ}\text{C}$ の温度範囲であることを特徴とするコンデンサ用ニオブ粉の製造方法。

【請求項 2】水素化ニオブ粉または水素化ニオブ合金粉を粉砕後、 $100 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ の温度で脱水素する工程を含む請求項 1 に記載のコンデンサ用ニオブ粉の製造方法。

【請求項 3】粉砕温度が、粉砕中に上昇しないことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のコンデンサ用ニオブ粉の製造方法。

【請求項 4】分散媒が、水、有機溶剤、液化気体からなる群より選ばれた少なくとも 1 種である請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のコンデンサ用ニオブ粉の製造方法。

【請求項 5】請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の製造方法で得られたコンデンサ用ニオブ粉。

【請求項 6】コンデンサ用ニオブ粉の平均粒径が、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ である請求項 5 に記載のコンデンサ用ニオブ粉。

【請求項 7】コンデンサ用ニオブ粉の BET 比表面積が、 $0.5 \sim 40 \text{m}^2/\text{g}$ である請求項 5 または 6 に記載のコンデンサ用ニオブ粉。

【請求項 8】コンデンサ用ニオブ粉の嵩密度が、 $0.5 \sim 4 \text{g}/\text{ml}$ である請求項 5 乃至 7 のいずれか 1 項に記載のコンデンサ用ニオブ粉。

【請求項 9】コンデンサ用ニオブ粉の細孔径のピークが、 $0.01 \sim 7 \mu\text{m}$ である請求項 5 乃至 8 のいずれか 1 項に記載のコンデンサ用ニオブ粉。

【請求項 10】コンデンサ用ニオブ粉の酸素含有量が、 $2.5 \text{質量}\%$ 以下である請求項 5 乃至 9 のいずれか 1 項に記載のコンデンサ用ニオブ粉。

【請求項 11】コンデンサ用ニオブ粉が、さらにホウ素、窒素、炭素および硫黄の元素からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素を含む請求項 5 乃至 10 のいずれか 1 項に記載のコンデンサ用ニオブ粉。

【請求項 12】請求項 5 乃至 11 のいずれか 1 項に記載のコンデンサ用ニオブ粉を造粒して得られる平均粒径が、 $10 \sim 500 \mu\text{m}$ のコンデンサ用ニオブ造粒物。

【請求項 13】コンデンサ用ニオブ造粒物の BET 比表面積が、 $0.5 \sim 40 \text{m}^2/\text{g}$ である請求項 12 に記載のコンデンサ用ニオブ造粒物。

【請求項 14】コンデンサ用ニオブ造粒物の細孔径のピークが $0.01 \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲内にある請求項 12 または 13 に記載のコンデンサ用ニオブ造粒物。

【請求項 15】コンデンサ用ニオブ造粒物の嵩密度が、 $0.05 \sim 4 \text{g}/\text{ml}$ である請求項 12 乃至 14 のいずれか 1 項に記載のコンデンサ用ニオブ造粒物。

【請求項 16】コンデンサ用ニオブ造粒物の酸素濃度が、 $3 \text{質量}\%$ 以下である請求項 12 乃至 15 のいずれか 1 項に記載のコンデンサ用ニオブ造粒物。

【請求項 17】請求項 5 乃至 11 のいずれか 1 項に記載のコンデンサ用ニオブ粉、及び/または請求項 12 乃至 16 のいずれか 1 項に記載のコンデンサ用ニオブ造粒物を焼結して得られる焼結体。

【請求項 18】請求項 17 に記載の焼結体を一方の電極とし、前記焼結体表面上に形成された誘電体と、前記誘電体上に設けられた他方の電極とから構成されたコンデンサ。

【請求項 19】誘電体の主成分が酸化ニオブである請求項 18 に記載のコンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はコンデンサ用ニオブ粉の製造方法に関し、ニオブ中の酸素含有量を少なくすることにより、単位質量当たりの容量が大きく、漏れ電流特性の良好なコンデンサを得ることのできるコンデンサ用ニオブ粉、それを用いた焼結体、およびその焼結体を用いたコンデンサに関する。コンデンサ用ニオブとは、ニオブを主成分とし、コンデンサを製造するための素材となりうるものをいう。

【0002】

【従来の技術】携帯電話やパーソナルコンピューター等の電子機器に使用されるコンデンサは、小型で大容量のものが望まれている。このようなコンデンサの中でもタンタルコンデンサは大きさの割には容量が大きく、しかも性能が良好なため好んで使用されている。このタンタルコンデンサの陽極体としては、一般的にタンタル粉の焼結体を使用されている。これらタンタルコンデンサの容量を上げるためには、焼結体質量を増大させるか、またはタンタル粉を微粉化して表面積を増加させた焼結体を用いる必要がある。

【0003】焼結体質量を増加させる方法では、コンデンサの形状が必然的に増大して小型化の要求を満たさない。タンタル粉を微粉化して表面積を増大させる方法では、タンタル焼結体の細孔径が小さくなると共に、閉鎖孔が多くなってしまうため、後工程における陰極剤の含浸が困難になる。これらの欠点を解決する研究の 1 つとして、タンタルより誘電率の大きい材料を用いた焼結体のコンデンサが考えられる。これらの誘電率の大きい材料としてニオブおよびニオブ合金がある。

【0004】しかしながら、コンデンサ用ニオブ粉の製造方法としては、特開昭 55-157226 号公報には、凝集粉から粒径 $2 \mu\text{m}$ あるいはそれ以下のニオブ粉末を成型、焼結してコンデンサ用焼結素子の製造方法が開示されているが、該広報にはコンデンサ特性についての詳細は示されていない。

【0005】また、米国特許 4,084,965 号公報

には、ニオブインゴットを水素化して粉碎して $5.1\mu\text{m}$ のニオブ粉末を得、これを焼結して用いたコンデンサが開示されているが、開示されているコンデンサは漏れ電流（以下LCと略記することがある）が大きくて実用性に乏しい。

【0006】特開平10-242004号公報には、ニオブ粉の一部を窒化すること等によりLC値を改善することが開示されている。しかしながら、粒径の細かなニオブ粉を用いてニオブ焼結体から高容量なコンデンサを作成した場合、LC値が特異的に大きなコンデンサが出現する場合があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、コンデンサ用ニオブ中の酸素量を少なくすることにより、単位質量あたりの容量が大きく、漏れ電流が小さく、さらにバラツキの少ないコンデンサを提供しうるコンデンサ用ニオブ粉、それを用いた焼結体およびその焼結体を用いたコンデンサの製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前述の課題を鋭意検討した結果、LCのばらつく原因がコンデンサ用ニオブ粉のもつ酸素にあり、例えば、低温で水素化ニオブまたは水素化ニオブ合金を粉碎することにより得た、酸素含有量の低いコンデンサ用ニオブ粉を用いることにより、LC特性を改善できることを見出し本発明を完成させた。即ち、本発明は以下から構成される。

【0009】（1）分散媒存在下で水素化ニオブまたは水素化ニオブ合金を粉碎する工程を含むコンデンサ用ニオブ粉の製造方法において、粉碎温度が、 $-200\sim 300^{\circ}\text{C}$ の温度範囲であることを特徴とするコンデンサ用ニオブ粉の製造方法。

（2）水素化ニオブ粉または水素化ニオブ合金粉を粉碎後、 $100\sim 1000^{\circ}\text{C}$ の温度で脱水素する工程を含む前項1に記載のコンデンサ用ニオブ粉の製造方法。

（3）粉碎温度が、粉碎中に上昇しないことを特徴とする前項1または2に記載のコンデンサ用ニオブ粉の製造方法。

（4）分散媒が、水、有機溶剤、液化気体からなる群より選ばれた少なくとも1種である前項1乃至3のいずれか1項に記載のコンデンサ用ニオブ粉の製造方法。

【0010】（5）前項1乃至4のいずれか1項に記載の製造方法で得られたコンデンサ用ニオブ粉。

（6）コンデンサ用ニオブ粉の平均粒径が、 $0.01\sim 10\mu\text{m}$ である前項5に記載のコンデンサ用ニオブ粉。

（7）コンデンサ用ニオブ粉のBET比表面積が、 $0.5\sim 40\text{m}^2/\text{g}$ である前項5または6に記載のコンデンサ用ニオブ粉。

（8）コンデンサ用ニオブ粉の嵩密度が、 $0.5\sim 4\text{g}/\text{ml}$ である前項5乃至7のいずれか1項に記載のコンデンサ用ニオブ粉。

（9）コンデンサ用ニオブ粉の細孔径のピークが、 $0.01\sim 7\mu\text{m}$ である前項5乃至8のいずれか1項に記載のコンデンサ用ニオブ粉。

（10）コンデンサ用ニオブ粉の酸素含有量が2.5質量%以下である前項5乃至9のいずれか1項に記載のコンデンサ用ニオブ粉。

（11）コンデンサ用ニオブ粉が、さらにホウ素、窒素、炭素および硫黄の元素からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を含む前項5乃至10のいずれか1項に記載のコンデンサ用ニオブ粉。

【0011】（12）前項5乃至11のいずれか1項に記載のコンデンサ用ニオブ粉を造粒して得られる平均粒径が $10\sim 500\mu\text{m}$ のコンデンサ用ニオブ造粒物。

（13）コンデンサ用ニオブ造粒物のBET比表面積が、 $0.5\sim 40\text{m}^2/\text{g}$ である前項12に記載のコンデンサ用ニオブ造粒物。

（14）コンデンサ用ニオブ造粒物の細孔径のピークが $0.01\sim 500\mu\text{m}$ の範囲内にある前項12または13に記載のコンデンサ用ニオブ造粒物。

（15）コンデンサ用ニオブ造粒物の嵩密度が、 $0.05\sim 4\text{g}/\text{ml}$ である前項12乃至14のいずれか1項に記載のコンデンサ用ニオブ造粒物。

（16）コンデンサ用ニオブ造粒物の酸素濃度が、3質量%以下である前項12乃至15のいずれか1項に記載のコンデンサ用ニオブ造粒物。

【0012】（17）前項5乃至11のいずれか1項に記載のコンデンサ用ニオブ粉、及び／または前項12乃至16のいずれか1項に記載のコンデンサ用ニオブ造粒物を焼結して得られる焼結体。

（18）前項17に記載の焼結体を一方の電極とし、前記焼結体表面上に形成された誘電体と、前記誘電体上に設けられた他方の電極とから構成されたコンデンサ。

（19）誘電体の主成分が酸化ニオブである前項18に記載のコンデンサ。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を説明する。

【0014】ニオブインゴットを水素化し、適当な分散媒の存在下、適当な粉碎機を用いて粉碎することは公知の技術である（米国特許4,084,965号公報）。しかしながら、これらの方法を用いてコンデンサ用のニオブ粉を製造した場合、LC値が高くまたバラツキが大きく、コンデンサとしての信頼性がない。このことは、分散媒に存在する酸素が、粉碎中の発熱により水素化ニオブと反応または吸着し、その後、焼結体を作製する際に結晶化して酸化ニオブとなり、特にLCに悪い影響を与えていると考えられる。したがって、水素化ニオブ粉中の酸素量を低く抑えることが、LC特性を向上させるために重要である。水素化ニオブ粉中の酸素量を低く抑えるためには、例えば、粉碎中の温度上昇を抑える方法

がある。これらのことは、水素化ニオブ合金粉についても同様である。

【0015】本発明では、適当な分散媒存在下 $-200 \sim 30^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、例えば、水素化ニオブまたは水素化ニオブ合金を粉砕することにより、酸素含有量が少なく、LC特性の良好なコンデンサの得られる水素化ニオブ粉または水素化ニオブ合金粉を作製できる。上記温度範囲の内、酸素含有量が少なく、LC値を良好にする効果を有する温度範囲は低い程良いが、極低温での粉砕は粉砕設備が過大となるためコスト高となる。したがって、 $-40 \sim 10^{\circ}\text{C}$ が特に好ましい。粉砕中の温度を上昇させないことは、粉砕物の酸素含有量の増加を防ぐために好ましい。したがって、 $-200 \sim 30^{\circ}\text{C}$ の温度範囲にて粉砕中の温度を一定に保つ、あるいは降下させることがより好ましい。

【0016】分散媒としては、例えば、水、有機溶媒、または液化気体等が好適に使用でき、これらの分散媒を使用する際には充分な脱気を行って用いることが好ましい。有機溶媒としてはアルコール類、エーテル類、セルソルブ類、エステル類、脂肪族炭化水素類、またはハロゲン化炭化水素類等が好適に使用できる。さらに、粉砕温度にて固化しない分散媒が好ましい。液化気体としては液体窒素、液体アルゴンが好ましい。

【0017】本発明のコンデンサ用ニオブ粉の原料としては、例えば、ニオブ及び/またはニオブ合金が挙げられる。このニオブ合金のニオブ以外の合金成分としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロビウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、バナジウム、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、水銀、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、炭素、珪素、ゲルマニウム、スズ、鉛、リン、砒素、アンチモン、ビスマス、セレン、テルル、ポロニウム、アスタチンからなる群より選ばれた少なくとも1種があげられる。

【0018】粉砕機としては、例えば、粉砕媒体を用いる粉砕機としてビーズミルが適当である。粉砕媒体の材質としては、例えば、ステンレス、ジルコニア、ニオブ、ZTA（アルミナ強化ジルコニア）、アルミナ等であり、特にジルコニア、ニオブが好ましい。

【0019】得られた水素化ニオブ粉または水素化ニオブ合金粉は、前記粉砕物を、公知の乾燥方法を用いて乾燥することにより粉体として得ることができる。このようにして得た粉体は、通常、平均粒径が $0.01 \sim 10$

μm であり、BET比表面積が $0.5 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$ 、嵩密度が $0.5 \sim 4 \text{ g/ml}$ 、細孔径のピークが $0.01 \sim 7 \mu\text{m}$ の範囲にある。

【0020】このようにして得た本発明の水素化ニオブ粉または水素化ニオブ合金粉の酸素量は、通常 5000 ppm 以下であるが、LC特性をさらに向上させるためには、 $2000 \sim 25000 \text{ ppm}$ の範囲にすることが望ましい。本発明で用いる酸素量は、(株)堀場製作所製のEGMA-620Wを用いて測定した値であり、スラリーを直接測定した場合は、スラリー濃度から乾燥粉に換算した値を示す。

【0021】本発明の水素化ニオブ粉または水素化合金粉は、そのまま焼結して焼結体を作製してもよいし、 $100 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ の温度で脱水素を行い、ニオブ粉またはニオブ合金粉として使用してもよい。さらに、これらの水素化ニオブ粉、水素化合金粉、ニオブ粉またはニオブ合金粉の漏れ電流値を改善するために、これらのニオブ粉の一部を窒化、ホウ化、炭化、および硫化による処理をしてもよい。窒化、ホウ化、炭化、硫化による処理を行って得られた、窒化物、ホウ化物、炭化物、硫化物、はいずれを含有しても良く、また、これらの2種、3種、4種の組み合わせであってもよい。その結合量、即ち、窒素、ホウ素、炭素、硫黄の含有量の総和は、各粉体の粒径、形状、他方の合金成分、他方の合金成分の存在量によって変わるが、平均粒径 $0.01 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 程度の粉で 0 ppm より多く $200,000 \text{ ppm}$ 以下である。 $200,000 \text{ ppm}$ を越えると容量特性が悪化し、コンデンサとして適さない。LCと容量の最適化から、 $50 \text{ ppm} \sim 10,000 \text{ ppm}$ が好ましく、 $200 \text{ ppm} \sim 20,000 \text{ ppm}$ が特に好ましい。

【0022】本発明のコンデンサ用水素化ニオブ粉、水素化合金粉、ニオブ粉またはニオブ合金粉を適当な形状に造粒した後、使用してもよいし、造粒後に未造粒のニオブ粉を適量混合して使用してもよい。

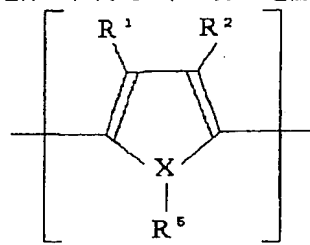
【0023】造粒の方法として、例えば、未造粒の一部窒化処理したニオブ粉を高減圧下に放置し適当な温度に加熱した後解砕する方法、樟腦、ポリアクリル酸、ポリメチルアクリル酸エステル、ポリビニルアルコールなどの適当なバインダーとアセトン、アルコール類、酢酸エステル類、水などの溶媒と未造粒、あるいは造粒した一部窒化処理されたニオブ粉を混合した後、解砕する方法等があげられる。この方法は、水素化ニオブ粉、ニオブ粉、水素化ニオブ合金粉、ニオブ合金粉でも好適に使用できる。

【0024】このようにして造粒したニオブ造粒物やニオブ合金造粒物は、焼結体を製造する際の加圧成形性を向上させる。この場合、造粒粉の平均粒径は、 $10 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ が好ましい。造粒粉の平均粒径が $10 \mu\text{m}$ 以下では部分的にブロッキングを起こし、金型への流動

性が悪くなる。500 μ m以上では加圧成型後の成形体が欠けやすい。さらに、加圧成型体を焼結した後、コンデンサを製造する際の陰極剤の含浸がし易いことから、造粒物の平均粒径は、30 μ m \sim 250 μ mが特に好ましい。通常、このようにして得られる造粒物のBET比表面積は0.5 \sim 40m²/gであり、嵩密度は0.5 \sim 4g/ml、細孔径のピークは0.01 \sim 500 μ m、含有酸素量は5質量%以下である。

【0025】本発明のコンデンサ用ニオブ焼結体あるいはニオブ合金焼結体は、前述の粉体あるいは前述の造粒物を焼結して製造する。焼結体の製造方法は特に限定されるものではないが、たとえば、ニオブまたはタンタルなどの弁作用金属からなる、適当な形状及び長さを有するリードワイヤーを用意し、これを前述した粉または前述の造粒粉の加圧成型時にリードワイヤーの一部が成形体の内部に挿入させるように一体成形して、リードワイヤーを前記焼結体の引き出しリードとなるように組み立て設計する。前述の粉または前述の造粒物を所定の形状に加圧成型した後10⁻⁵ \sim 10²Paで1分 \sim 10時間、500 $^{\circ}$ C \sim 2000 $^{\circ}$ C、好ましくは900 $^{\circ}$ C \sim 1500 $^{\circ}$ C、さらに好ましくは900 $^{\circ}$ C \sim 1300 $^{\circ}$ Cの範囲で加熱することにより、コンデンサ用ニオブ焼結体あるいはニオブ合金焼結体を得られる。

【0026】前述した焼結体を一方の電極とし、他方の電極の間に介在した誘電体とからコンデンサを製造することができる。ここでコンデンサの誘電体として、酸化ニオブを主体とする誘電体が好ましく挙げられる。酸化ニオブを主体とする誘電体は、例えば、一方の電極であ*



(1)

【0031】式中、R¹ \sim R⁴はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1乃至10の直鎖上もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、アルコキシ基あるいはアルキルエステル基、またはハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、1級、2級もしくは3級アミノ基、CF₃基、フェニル基及び置換フェニル基からなる群から選ばれた一価基を表す。R¹とR²及びR³とR⁴の炭化水素鎖は互いに任意の位置で結合して、かかる基により置換を受けている炭素原子と共に少なくとも1つ以上の3 \sim 7員環の飽和または不飽和炭化水素の環状構造を形成する二価鎖を形成してもよい。前記環状結合鎖には、カルボニル、エーテル、エステル、アミド、スルフィド、スル

*るニオブ焼結体を電解液中で化成することによって得られる。ニオブ電極を電解液中で化成するには、通常プロトン酸水溶液、たとえば、0.1質量%リン酸水溶液、硫酸水溶液または1質量%の酢酸水溶液、アジピン酸水溶液等を用いて行われる。ニオブ電極を電解液中で化成して酸化ニオブ誘電体を得る場合、本発明のコンデンサは、電解コンデンサとなりニオブ電極が陽極となる。

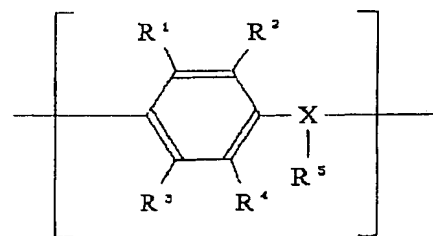
【0027】本発明のコンデンサにおいて、ニオブ焼結体の他方の電極（対極）は格別限定されるものではなく、たとえば、アルミ電解コンデンサ業界で公知である電解液、有機半導体及び無機半導体から選ばれた少なくとも1種の材料（化合物）が使用できる。

【0028】電解液の具体例としては、イソブチルトリプロピルアンモニウムボロテトラフルオライド電解質を5質量%溶解したジメチルホルムアミドとエチレングリコールの混合溶液、テトラエチルアンモニウムボロテトラフルオライドを7質量%溶解したプロピレンカーボネートとエチレングリコールの混合溶液などが挙げられる。

【0029】有機半導体の具体例としては、ベンゾピロリン4量体とクロラニルからなる有機半導体、テトラチオテトラセンを主成分とする有機半導体、テトラシアノキノジメタンを主成分とする有機半導体、あるいは下記一般式（1）または一般式（2）で表される繰返し単位を含む導電性高分子が挙げられる。

【0030】

【化1】



(2)

イニル、スルホニル、イミノの結合を任意の位置に含んでもよい。Xは酸素、硫黄または窒素原子を表し、R⁵はXが窒素原子の時のみ存在して、独立して水素または炭素数1乃至10の直鎖上もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基を表す。

【0032】さらに、本発明においては前記一般式

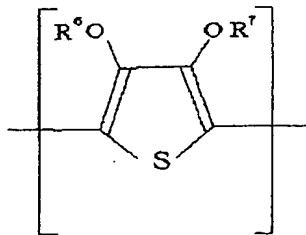
（1）または一般式（2）のR¹ \sim R⁴は、好ましくは、それぞれ独立して水素原子、炭素数1乃至6の直鎖上もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基またはアルコキシ基を表し、R¹とR²及びR³とR⁴は互いに結合して環状になっていてもよい。

【0033】さらに、本発明においては、前記一般式

(1) で表される繰り返し単位を含む導電性高分子は、好ましくは下記一般式 (3) で示される構造単位を繰り返し単位として含む導電性高分子が挙げられる。

【0034】

【化2】



(3)

【0035】式中、 R^6 及び R^7 は、各々独立して水素原子、炭素数 1 乃至 6 の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、または該アルキル基が互いに任意の位置で結合して、2 つの酸素元素を含む少なくとも 1 つ以上の 5 ~ 7 員環の飽和炭化水素の環状構造を形成する置換基を表わす。また、前記環状構造には置換されていてもよいビニレン結合を有するもの、置換されていてもよいフェニレン構造のものが含まれる。

【0036】このような化学構造を含む導電性高分子は、荷電されており、ドーパントがドーパされる。ドーパントには公知のドーパントが制限なく使用できる。無機半導体の具体例としては、二酸化鉛または二酸化マンガンを主成分とする無機半導体、四三酸化鉄からなる無機半導体などが挙げられる。このような半導体は単独でも、または二種以上組み合わせて使用してもよい。

【0037】一般式 (1) または一般式 (2) で表される繰り返し単位を含む重合体としては、たとえば、ポリアニリン、ポリオキシフェニレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリピロール、ポリメチルピロール、及びこれらの置換誘導体や共重合体などが挙げられる。中でもポリピロール、ポリチオフェン及びこれらの置換誘導体（例えばポリ (3, 4-エチレンジオキシチオフェン) 等）が好ましい。

【0038】上記有機半導体及び無機半導体として、電導度 $10^{-2} \text{ S/cm} \sim 10^3 \text{ S/cm}$ の範囲のものを使用すると、作製したコンデンサのインピーダンス値がより小さくなり高周波での容量を更に一層大きくすることができる。

【0039】前記導電性高分子層を製造する方法としては、例えばアニリン、チオフェン、フラン、ピロール、メチルピロールまたはこれらの置換誘導体の重合性化合物を、脱水素的 2 電子酸化の酸化反応を充分行わせ得る酸化剤の作用で重合する方法が採用される。重合性化合物（モノマー）からの重合反応は、例えばモノマーの気相重合、溶液重合等があり、誘電体を有するニオブ焼結体の表面に形成される。導電性高分子が溶液塗布可能な

有機溶媒可溶性のポリマーの場合には、表面に塗布して形成する方法が採用される。

【0040】溶液重合による好ましい製造方法の 1 つとして、誘電体層を形成したニオブ焼結体を、酸化剤を含む溶液（溶液 1）に浸漬し、次いでモノマー及びドーパントを含む溶液（溶液 2）に浸漬して重合し、該表面に導電性高分子層を形成得する方法が例示される。また、前記焼結体を、溶液 2 に浸漬した後で溶液 1 に浸漬してもよい。また、前記溶液 2 においては、ドーパントを含まないモノマー溶液として前記方法に使用してもよい。また、ドーパントを使用する場合、酸化剤を含む溶液に共存させて使用してもよい。このような重合工程操作を、誘電体を有する前記ニオブ焼結体に対して 1 回以上、好ましくは 3 ~ 20 回繰り返すことによって緻密で層状の導電性高分子層を容易に形成することができる。

【0041】本発明のコンデンサの製造方法においては、酸化剤はコンデンサ性能に悪影響を及ぼすことなく、その酸化剤の還元体がドーパントになって導電性高分子の電動度を向上させ得る酸化剤であれば良く、工業的に安価で製造上取り扱いの容易な化合物が好まれる。

【0042】このような酸化剤としては、具体的には、例えば FeCl_3 や FeClO_4 、 Fe （有機酸アニオン）塩等の $\text{Fe}(\text{III})$ 系化合物類、または無水塩化アルミニウム／塩化第一銅、アルカリ金属過硫酸塩類、過硫酸アンモニウム塩類、過酸化物類、過マンガン酸カリウム等のマンガノ類、2, 3-ジクロロ-5, 6-ジシアノ-1, 4-ベンゾキノン (DDQ)、テトラクロロ-1, 4-ベンゾキノン、テトラシアノ-1, 4-ベンゾキノン等のキノノ類、よう素、臭素等のハロゲン類、過酸、硫酸、発煙硫酸、三酸化硫黄、クロロ硫酸、フルオロ硫酸、アミド硫酸等のスルホン酸、オゾン等及びこれら複数の酸化剤の組み合わせが挙げられる。

【0043】これらの中で、前記 Fe （有機酸アニオン）塩を形成する有機酸アニオンの基本化合物としては、有機スルホン酸または有機カルボン酸、有機リン酸、有機ホウ酸等が挙げられる。有機スルホン酸の具体例としては、ベンゼンスルホン酸や p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、 α -スルホナフタレン、 β -スルホナフタレン、ナフタレンジスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸（アルキル基としてはブチル、トリイソプロピル、ジ-tert-ブチル等）等が使用される。

【0044】一方、有機カルボン酸の具体例としては、酢酸、プロピオン酸、安息香酸、シュウ酸等が挙げられる。さらに本発明においては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリビニル硫酸ポリ- α -メチルスルホン酸、ポリエチレンスルホン酸、ポリリン酸等の高分子電解質アニオンも使用される。なお、これら有機スルホン酸または有機カルボン酸の例は単なる例示であり、これらに

限定されるものではない。また、前記アニオンの対カチオンは、 H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 等のアルカリ金属イオン、または水素原子やテトラメチル基、テトラエチル基、テトラブチル基、テトラフェニル基等で置換されたアンモニウムイオン等が例示されるが、これらに限定されるものではない。前記の酸化剤のうち、特に好ましいのは、3価のFe系化合物類、または塩化第一銅系、過硫酸アルカリ塩類、過硫酸アンモニウム塩類酸類、キノン類を含む酸化剤である。

【0045】導電性高分子の重合体組成物の製造方法において必要に応じて共存させるドーパント能を有するアニオン（酸化剤の還元体アニオン以外のアニオン）は、前述の酸化剤から産生される酸化剤アニオン（酸化剤の還元体）を対イオンに持つ電解質アニオンまたは他の電解質アニオンを使用することができる。具体的には例えば、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- の如き5B族元素のハロゲン化物アニオン、 BF_4^- の如き3B族元素のハロゲン化物アニオン、 I^- （ I_3^- ）、 Br^- 、 Cl^- の如きハロゲンアニオン、 ClO_4^- の如き過ハロゲン酸アニオン、 $AlCl_4^-$ 、 $FeCl_4^-$ 、 $SnCl_5^-$ 等の如きルイス酸アニオン、あるいは NO_3^- 、 SO_4^{2-} の如き無機酸アニオン、またはp-トルエンスルホン酸やナフタレンスルホン酸、炭素数1乃至5のアルキル置換ナフタレンスルホン酸等のスルホン酸アニオン、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CH_3SO_3^-$ の如き有機スルホン酸アニオン、または CH_3COO^- 、 $C_6H_5COO^-$ のごときカルボン酸アニオン等のプロトン酸アニオンを挙げることができる。

【0046】また、同じく、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリビニル硫酸、ポリ- α -メチルスルホン酸、ポリエチレンスルホン酸、ポリリン酸等の高分子電解質のアニオン等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。しかしながら、好ましくは、高分子系及び低分子系の有機スルホン酸化合物あるいはポリリン酸化合物のアニオンが挙げられ、望ましくは芳香族系のスルホン酸化合物（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ナフタレンスルホン酸ナトリウム等）がアニオン供出化合物として用いられる。

【0047】また、有機スルホン酸アニオンのうち、さらに有効なドーパントとしては、分子内に一つ以上のスルホアニオン基（ $-SO_3^-$ ）とキノン構造を有するスルホキノン化合物や、アントラセンスルホン酸アニオンが挙げられる。

【0048】前記スルホキノン化合物のスルホキノンアニオンの基本骨格として、p-ベンゾキノン、o-ベンゾキノン、1,2-ナフトキノン、1,4-ナフトキノン、2,6-ナフトキノン、9,10-アントラキノン、1,4-アントラキノン、1,2-アントラキノン、1,4-クリセンキノン、5,6-クリセンキノン、6,12-クリセンキノン、アセナフトキノン、ア

セナフテンキノン、カンホルキノン、2,3-ボルナジオン、9,10-フェナントレンキノン、2,7-ピレンキノンが挙げられる。他方の電極（対極）が固体の場合には、所望により用いられる外部引き出しリード（例えば、リードフレームなど）との電気的接触をよくするため、その上に導電体層を設けてもよい。

【0049】導電体層としては、たとえば、導電ペーストの固化、メッキ、金属蒸着、耐熱性の導電樹脂フィルムなどにより形成することができる。導電ペーストとしては、銀ペースト、銅ペースト、アルミペースト、カーボンペースト、ニッケルペーストなどが好ましいが、これらは、1種を用いても2種以上を用いてもよい。2種以上を用いる場合、混合してもよく、または別々の層として重ねてもよい。導電ペースト適用した後、空气中に放置するか、または加熱して固化せしめる。メッキとしては、ニッケルメッキ、銅メッキ、銀メッキ、アルミメッキなどがあげられる。また、蒸着金属としては、アルミニウム、ニッケル、銅、銀などがあげられる。

【0050】具体的には、例えば第二の電極上にアルミペースト、銀ペーストを順次積層し、エポキシ樹脂のような材料で封止してコンデンサが構成される。このコンデンサは、ニオブ焼結体と一体に焼結成型された、または、後で溶接されたニオブまたは、タンタルリードを有していてもよい。

【0051】以上のような構成の本発明のコンデンサは、例えば、樹脂モールド、樹脂ケース、金属性の外装ケース、樹脂のディッピング、ラミネートフィルムによる外装により各種用途のコンデンサ製品とすることができる。

【0052】また、他方の電極が液体の場合には、前記両極と誘電体から構成されたコンデンサを、例えば、他方の電極と電気的に接続した缶に収納してコンデンサが形成される。この場合、レニウム含有ニオブ焼結体の電極側は、前記したニオブまたはタンタルリードを介して外部に導出すると同時に、絶縁性ゴムなどにより、缶との絶縁がはかられるように設計される。

【0053】以上、説明した本発明の実施態様にしたがって製造した水素化ニオブ粉、水素化ニオブ合金粉、ニオブ粉、ニオブ合金粉およびこれらの造粒物を用いてコンデンサ用焼結体を作製し、該焼結体からコンデンサを製造することにより、漏れ電流値の小さい信頼性の良好なコンデンサを得ることができる。

【0054】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。なお、各例において所望の物性をもつ前述の粉体、造粒物から作製した焼結体（以下「ニオブ焼結体」、「ニオブ合金焼結体」または単に「焼結体」と略する。）の容量と漏れ電流値およびチップ加工したコンデンサの容量と漏れ電流値は、以下の方法により測定し

た。

【0055】(1) 焼結体の容量測定

室温において、誘電体層を形成した焼結体とタンタル材の電極とを30質量%硫酸中に浸漬させ、それぞれをヒューレットパッカー社製の測定器（プレジジョンLCRメーターHP4284A型）に接続して120Hzでの容量を測定した。焼結体質量当たりのこの測定値を焼結体の容量（単位は $\mu\text{F}\cdot\text{V/g}$ ）とした。

【0056】(2) 焼結体の漏れ電流測定

陽極として誘電体層を形成した焼結体と、陰極とを、室温において、20質量%リン酸水溶液中に浸漬し、直流1.4Vを3分間印加し続けた後に、電流値を測定した。焼結体質量当たりのこの測定値を焼結体の漏れ電流値（LC値、単位は $\mu\text{A/g}$ ）とした。

【0057】(3) コンデンサの容量測定

室温において、作製したチップの端子間にヒューレットパッカー社製LCR測定器を接続し、120Hzでの容量の測定値をチップ加工したコンデンサの容量とした。

【0058】(4) コンデンサの漏れ電流測定

室温において、直流電圧6.3Vを、作製したチップの端子間に1分間印加し続けた後に測定された電流値をチップに加工したコンデンサの漏れ電流値とした。

【0059】(5) 粒子径測定

マイクロトラック社製HRA 9320-X100を用い粒度分布をレーザー回折散乱法で測定した。その累積体積%が、50体積%に相当する粒径値（ D_{50} ； μm ）を平均粒子径とした。

【0060】実施例1：ニオブインゴット1000gをSUS304製の反応容器に入れ、400℃で10時間水素を導入し続けた。室温まで冷却した後、アルゴン雰囲気下、水素化されたニオブ塊を、ハンマークラッシャーで粗粉碎を行い、粒径0.5mm以下の水素化ニオブ粗粉を得た。次に粉碎媒体として粒径1mmのジルコニア製ビーズ、分散媒として脱気したメタノールを用い、粉碎温度10℃から-40℃に冷却しながら、水素化ニオブ粗粉を6時間かけて湿式粉碎し、水素化ニオブ粉のメタノールスラリーを得た。減圧下、40℃で乾燥を行い、水素化ニオブ粉を得た。この粉体の平均粒径は0.9 μm であり、酸素濃度は1.2質量%であった。この様にして得た水素化ニオブ粉を $1\times 10^{-2}\text{Pa}$ 、400℃で4時間加熱し脱水素したのち、室温まで冷却した。大気圧下、窒素を導入し300℃で2時間窒化した。このようにして得たニオブ粉を $4\times 10^{-3}\text{Pa}$ の減圧下、1100℃で2時間焼結したのち、室温まで冷却した。得られたニオブ塊を解砕してニオブ造粒粉を得た。この造粒粉の平均粒径は、110 μm であり、酸素含有量は1.8質量%であった。

【0061】このようにして得たニオブ造粒粉を0.3mm ϕ のニオブ線と共に成型し、およそ0.3cm \times

0.18cm \times 0.45cmの成型体（約0.1g）を作製した。次にこれらの成型体を $4\times 10^{-3}\text{Pa}$ の減圧下、1250℃で30分放置することにより焼結体を得た。得られた焼結体を、0.1質量%リン酸水溶液中で、80℃の温度で6時間、20Vの電圧で化成することにより、表面に誘電体層を形成した。この後、30質量%硫酸中での容量と、20質量%リン酸水溶液中での漏れ電流を各々測定した。その結果を表1に示す。

【0062】実施例2～5：実施例1と同様な方法で分散媒および粉碎時の温度を変化させてニオブ粉を作製し、続けて造粒粉を作製した。

【0063】このようにして得られた、ニオブ造粒粉を0.3mm ϕ のニオブ線と共に成型し、およそ0.3cm \times 0.18cm \times 0.45cmの成型体（約0.1g）を作製した。次にこれらの成型体を $4\times 10^{-3}\text{Pa}$ の減圧下、1250℃で30分放置することにより焼結体を得た。得られた焼結体を、0.1質量%リン酸水溶液中で、80℃の温度で6時間、20Vの電圧で化成することにより、表面に誘電体層を形成した。この後、30質量%硫酸中での容量と、20質量%リン酸水溶液中での漏れ電流を各々測定した。その結果を表1に示す。

【0064】実施例6～16：各種ニオブ合金インゴット1000gをSUS304製の反応容器に入れ、400℃で10時間水素を導入し続けた。室温まで冷却した後、アルゴン雰囲気下、水素化されたニオブ合金塊を、ハンマークラッシャーで粗粉碎を行い、粒径0.5mm以下の粗粉を得た。次に粉碎媒体として粒径1mmのジルコニア製ビーズ、分散媒として脱気したエタノールを用い、粉碎温度10℃から-30℃に冷却しながら、水素化ニオブ合金粗粉を6～10時間かけて湿式粉碎し、水素化ニオブ合金粉のエタノールスラリーを得た。減圧下、40℃で乾燥を行い、水素化ニオブ合金粉を得た。この様にして得た水素化ニオブ合金粉を $1\times 10^{-2}\text{Pa}$ 、400℃で4時間加熱して脱水素したのち、さらに、 $4\times 10^{-3}\text{Pa}$ の減圧下、1100℃で2時間焼結したのち、室温まで冷却した。得られたニオブ合金塊を解砕してニオブ合金造粒粉を得た。

【0065】得られた、ニオブ造粒粉を0.3mm ϕ のニオブ線と共に成型し、およそ0.3cm \times 0.18cm \times 0.45cmの成型体（約0.1g）を作製した。次にこれらの成型体を $4\times 10^{-3}\text{Pa}$ の減圧下、1250℃で30分放置することにより焼結体を得た。得られた焼結体を、0.1質量%リン酸水溶液中で、80℃の温度で6時間、20Vの電圧で化成することにより、表面に誘電体層を形成した。この後、30質量%硫酸中での容量と、20質量%リン酸水溶液中での漏れ電流を各々測定した。その結果を表1に示す

【0066】比較例1：ニオブインゴット1000gをSUS304製の反応容器に入れ、400℃で10時間水素を導入し続けた。室温まで冷却した後、アルゴン雰

15

雰囲気下、水素化されたニオブ塊を、ハンマクラッシャーで粗粉碎を行い、粒径 0.5 mm 以下の粗粉を得た。次に粉碎媒体として粒径 1 mm のジルコニア製ビーズ、分散媒として脱気したエタノールを用い、粉碎温度 40℃ から 70℃ に昇温しながら、水素化ニオブ粗粉を 6 時間かけて湿式粉碎し、水素化ニオブ粉のエタノールスラリーを得た。減圧下、40℃ で乾燥を行い、水素化ニオブ粉を得た。この粉体の平均粒径は 0.9 μm であり、酸素濃度は 6.3 質量% であった。この様にして得た水素化ニオブ粉を 1×10^{-2} Pa、400℃ で 4 時間加熱し脱酸素したのち、室温まで冷却した。大気圧下、窒素を導入し 300℃ で 2 時間窒素化した。さらに、ニオブ粉を 4×10^{-3} Pa の減圧下、1100℃ で 2 時間焼結したのち、室温まで冷却した。得られたニオブ塊を解砕してニオブ造粒粉を得た。この造粒粉の平均粒径は、110 μm であり、酸素含有量は 6.8 質量% であった。

【0067】このようにして得られた、ニオブ造粒粉を 0.3 mm φ のニオブ線と共に成型し、およそ 0.3 cm × 0.18 cm × 0.45 cm の成型体 (約 0.1 * g)

16

を製作した。次にこれらの成型体を 4×10^{-3} Pa の減圧下、1250℃ で 30 分放置することにより焼結体を得た。得られた焼結体を、0.1 質量% リン酸水溶液中で、80℃ の温度で 6 時間、20 V の電圧で化成することにより、表面に誘電体層を形成した。この後、30 質量% 硫酸中での容量と、20 質量% リン酸水溶液中での漏れ電流を各々測定した。その結果を表 1 に示す。

【0068】比較例 2 ~ 3 : 比較例 2 は、実施例 2 と同様な方法で、粉碎する温度を 40℃ に保って粉碎した。

【0069】比較例 3 は、実施例 6 と同様な方法で、粉碎する温度を -30℃ から 10℃ に昇温して粉碎した。以降実施例 2 または実施例 6 と同様な方法で造粒、焼結を行い、得られた焼結体を、0.1 質量% リン酸水溶液中で、80℃ の温度で 6 時間、20 V の電圧で化成することにより、表面に誘電体層を形成した。この後、30 質量% 硫酸中での容量と、20 質量% リン酸水溶液中での漏れ電流を各々測定した。その結果を表 1 に示す。

【0070】

【表 1】

	焼結体種	他成分	他成分含有量 (ppm)	分散媒	粉碎開始温度 (°C)	粉碎終了温度 (°C)	粉碎時間 (hr)	粉碎平均粒径 (μm)	酸素濃度 (ppm)	CV (μFV/g)	LC (μA/g)
実施例 1	Nb	窒素	2000	メタノール	10	-40	6	0.9	12000	95000	20
実施例 2	Nb	窒素	2500	水	10	5	9	0.8	13000	105000	24
実施例 3	Nb	窒素	2000	液体窒素	-196	-196	7	0.7	7000	120000	18
実施例 4	Nb	窒素	2500	酢酸エチル	0	-30	5	1.0	12000	85000	13
実施例 5	Nb	窒素	2200	アセトン	-15	-40	10	0.8	11000	103000	21
実施例 6	Nb-Zr 合金	ジルコニウム	10000	エタノール	10	-30	6	0.8	9000	120000	15
実施例 7	Nb-Nd 合金	ネオジウム	5500	エタノール	10	-30	7	0.8	14000	119000	18
実施例 8	Nb-W 合金	タングステン	20000	エタノール	10	-30	6	0.9	13000	107000	20
実施例 9	Nb-Sb 合金	アンチモン	12000	エタノール	10	-30	10	1.0	14000	99000	13
実施例 10	Nb-B 合金	ホウ素	2000	エタノール	10	-30	8	0.8	12000	119000	19
実施例 11	Nb-Al 合金	アルミニウム	3900	エタノール	10	-30	6	0.8	12000	121000	18
実施例 12	Nb-Zn 合金	亜鉛	500	エタノール	10	-30	6	0.9	13000	104000	15
実施例 13	Nb-Si-Y 合金	珪素 イットリウム	100000 9000	エタノール	10	-30	10	0.9	20000	110000	26
実施例 14	Nb-Zr-Ga 合金	ジルコニウム ガリウム	10000 3000	エタノール	10	-30	6	0.8	11000	120000	16
実施例 15	Nb-Ti-Te 合金	チタン テルル	500 13000	エタノール	10	-30	6	0.8	12000	117000	20
実施例 16	Nb-Sn-Mn 合金	スズ マンガン	12000 400	エタノール	10	-30	10	0.9	14000	109000	20
比較例 1	Nb	窒素	2100	メタノール	40	70	6	0.9	63000	94000	85
比較例 2	Nb	窒素	2600	水	40	40	9	0.8	60000	103000	105
比較例 3	Nb-Zr 合金	ジルコニウム	10000	エタノール	-30	10	6	0.8	55000	115000	79

【0071】実施例 17 ~ 18 : 実施例 17 は実施例 1 と、実施例 18 は実施例 6 と、それぞれ同様な方法で得た焼結体を各 50 個用意した。これらの焼結体を 20 V の電圧で、0.1 質量% リン酸水溶液を用い、200 分間電解化成して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した。次に、60 質量% 硝酸マンガン水溶液に浸漬後 220℃ で 30 分加熱することを繰り返して、誘電体酸化皮膜上に他方の電極層として二酸化マンガン層を形成した。引き続き、その上に、カーボン層、銀ペースト層を順次積層した。次にリードフレームを載せた後、全体をエポキシ

樹脂で封止して、チップ型コンデンサを製作した。このチップ型コンデンサの容量と LC 値の平均 (n = 各 50 個) を表 2 に示す。尚、LC 値は室温で 6.3 V、1 分間印加した時の値である。

【0072】実施例 19 ~ 20 : 実施例 19 は実施例 2 と、実施例 20 は実施例 8 と、それぞれ同様な方法で得た焼結体を各 50 個用意した。これらの焼結体を 20 V の電圧で、0.1 質量% リン酸水溶液を用い、200 分間電解化成して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した。次に、誘電体酸化被膜の上に、過硫酸アンモニウム 10 質

量%水溶液とアントラキノンスルホン酸0.5質量%水溶液の等量混合液を接触させた後、ピロール蒸気を触れさせる操作を少なくとも5回行うことによりポリピロールからなる他方の電極（対極）を形成した。

【0073】引き続き、その上に、カーボン層、銀ペースト層を順次積層した。次にリードフレームを載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コンデンサを作製した。このチップ型コンデンサの容量とLC値の平均（ $n=各50個$ ）を表2に示す。尚、LC値は室温で6.3V、1分間印加した時の値である。

【0074】実施例21～22：実施例21は実施例3と、実施例22は実施例10と、同様な方法で得た焼結体を各50個用意した。これらの焼結体を20Vの電圧で、0.1質量%リン酸水溶液を用い、200分間電解化成して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した。次に、この焼結体を、過硫酸アンモニウム25質量%を含む水溶液（溶液1）に浸漬した後引き上げ、80℃で30分乾燥させ、次いで誘電体を形成した焼結体を、3,4-エチレンジオキシチオフェン18質量%を含むイソプロパノール溶液（溶液2）に浸漬した後引き上げ、60℃の雰囲気中に10分放置することで酸化重合を行った。これを再び溶液1に浸漬し、さらに前記と同様に処理した。溶液1に浸漬してから酸化重合を行うまでの操作を8回繰り返した後、50℃の温水で10分洗浄を行い、100℃で30分乾燥を行うことにより、導電性のポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）からなる他方の電極（対極）を形成した。

【0075】引き続き、その上に、カーボン層、銀ペースト層を順次積層した。次にリードフレームを載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コンデンサを作製した。このチップ型コンデンサの容量とLC値の平均（ $n=各50個$ ）を表2に示す。尚、LC値は室温で6.3V、1分間印加した時の値である。

【0076】比較例4～5：比較例4は比較例1と、比較例5は比較例3と同様な方法で得た焼結体を各50個用意した。これらの焼結体を20Vの電圧で、0.1質

量%リン酸水溶液を用い、200分間電解化成して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した。次に、このニオブ焼結体を、過硫酸アンモニウム25質量%を含む水溶液（溶液1）に浸漬した後引き上げ、80℃で30分乾燥させ、次いで誘電体を形成した焼結体を、3,4-エチレンジオキシチオフェン18質量%を含むイソプロパノール溶液（溶液2）に浸漬した後引き上げ、60℃の雰囲気中に10分放置することで酸化重合を行った。これを再び溶液1に浸漬し、さらに前記と同様に処理した。溶液1に浸漬してから酸化重合を行うまでの操作を8回繰り返した後、50℃の温水で10分洗浄を行い、100℃で30分乾燥を行うことにより、導電性のポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）からなる他方の電極（対極）を形成した。

【0077】引き続き、その上に、カーボン層、銀ペースト層を順次積層した。次にリードフレームを載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コンデンサを作製した。このチップ型コンデンサの容量とLC値の平均（ $n=各50個$ ）を表2に示す。尚、LC値は室温で6.3V、1分間印加した時の値である。

【0078】

【表2】

	容量 (μF)	LC (μA)	LCが100 μA を越す個数
実施例17	428	17	0
実施例18	540	15	0
実施例19	462	22	0
実施例20	492	21	0
実施例21	528	18	0
実施例22	541	21	0
比較例4	413	92	23
比較例5	523	89	17

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード（参考）

H01G 9/00
9/052

H01G 9/05
9/24

K
C

(72) 発明者 川崎 俊哉
神奈川県川崎市川崎区大川町5-1 昭和
電工株式会社生産技術センター内

(72) 発明者 大森 和弘
千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号
昭和電工株式会社総合研究所内

(72) 発明者 内藤 一美
千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号
昭和電工株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 4K017 AA03 AA04 BA07 BB13 BB15
DA08 EA03 FB02
4K018 AA40 BA20 BB04 BB10 BC01
BC10 BC11 BD10 DA00 JA09
JA12 JA16 KA39